

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08F 36/04, C07F 17/00, C08F 4/64, 4/76</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/36004</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. August 1998 (20.08.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00739		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Februar 1998 (10.02.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 06 027.7 17. Februar 1997 (17.02.97) DE 197 06 026.9 17. Februar 1997 (17.02.97) DE 197 06 025.0 17. Februar 1997 (17.02.97) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAUBEN, Michael [DE/DE]; Derikumer Weg 35, D-41468 Neuss (DE). EN-GEHAUSEN, Rüdiger [DE/DE]; Pommernallee 7, D-41539 Dormagen (DE). GREVE, Heinz, Hermann [DE/CA]; 2483 Lakeshore Road, Brights Grove, Ontario N0N 1C0 (CA). NENTWIG, Wolfgang [DE/DE]; Schützheide 22, D-51465 Bergisch Gladbach (DE). KAMINSKY, Walter [DE/DE]; Buschweg 52, D-25421 Pinneberg (DE). STRÜBEL, Christian [DE/DE]; Lobuschstrasse 33, D-22765 Hamburg (DE). SCHOLZ, Volker [DE/DE]; Niemannstrasse 21, D-21073 Hamburg (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: NOVEL CATALYST SYSTEM, THE USE THEREOF IN THE POLYMERIZATION OF DIENES IN A SOLUTION, SUSPENSION AND VAPOUR PHASE AND THE USE OF DIENE RUBBERS PRODUCED THEREWITH			
(54) Bezeichnung: NEUES KATALYSATORSYSTEM, DESSEN VERWENDUNG ZUR POLYMERISATION VON DIENEN IN LÖSUNG, SUSPENSION UND GASPHASE UND VERWENDUNG DER SOMIT HERSTELLBAREN DIENKAUTSCHUKE			
(57) Abstract			
The present invention relates to a novel catalyst system, the use thereof in the polymerization of dienes in a solution, suspension and vapour phase, and the use of diene rubbers produced therewith, exhibiting a high cis content, an average vinyl content and a low gel content.			
(57) Zusammenfassung			
Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Katalysatorsystem, dessen Verwendung zur Polymerisation von Dienen in Lösung und Gasphase und Verwendung der somit herstellbaren Dienkautschuke mit hohem cis-Gehalt, mittlerem Vinyl-Gehalt und geringem Gel-Gehalt.			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Neues Katalysatorsystem, dessen Verwendung zur Polymerisation von Dienen in Lösung, Suspension und Gasphase und Verwendung der somit herstellbaren Dienkautschuke**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Katalysatorsystem, dessen Verwendung zur Polymerisation von Dienen in Lösung, Suspension und Gasphase und Verwendung der somit herstellbaren Dienkautschuke mit hohem cis-Gehalt, mittlerem Vinyl-Gehalt und geringem Gel-Gehalt.

10

Die Herstellung von Polydienen, z.B. von cis-Polybutadien (BR) auf Basis von metallorganischen Ziegler-Natta-Katalysatoren ist ein seit langem großtechnisch genutztes Verfahren. Die handelsüblichen Typen zeichnen sich durch unterschiedliche Mikrostrukturen aus. Die hoch-cis-Typen weisen cis-Gehalte von über 90 % und vinyl-Gehalte von bis zu 4 % auf: Nd-BR (97 % cis, 2 % trans, 1 % vinyl), Ni-BR (96 % cis, 2 % trans, 2 % vinyl), Co-BR (95 % cis, 3 % trans, 2 % vinyl), Ti-BR (92 % cis, 4 % trans, 4 % vinyl) (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage, Band 13, Seite 602-604, „Handbuch für die Gummi-Industrie“, Bayer AG, 2. Auflage, Kapitel A8.1 ).

20

Li-BR dagegen wird anionisch mit Hilfe von Lithiumalkyl-Katalysatoren hergestellt. Der trans-Gehalt übersteigt hier den cis-Gehalt (35 % cis, 55 % trans, 10 % vinyl).

25

Es ist weiterhin bekannt, daß sich hoch-cis-haltige Dienkautschuke mit Vinylgehalten >10 % unter Verwendung von metallorganischen Katalysatorsystemen insbesondere Metallocenen herstellen lassen, z.B. mit Cyclopentadienyltitantrichlorid ( $\text{CpTiCl}_3$ )/Methylaluminoxan (MAO) (L. Oliva, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, C. Pellecchia, Makromol. Chem., Rapid Commun. 11 (1990) 519-524) oder Cyclopentadienyltributoxytitan/MAO (G. Ricci, L. Porri, A. Giarrusso, Macromol. Symp. 89 (1995) 383-392).

30

Es ist auch bekannt, die Polymerisation von konjugierten Dienen ohne Zusatz von Lösungsmitteln in den flüssigen Monomeren durchzuführen. Ein solches Verfahren

hat jedoch den Nachteil, daß bei der vollständigen Polymerisation eine große Wärmemenge frei wird, die schwer zu regulieren ist und deshalb ein gewisses Gefahrenpotential darstellt. Außerdem treten auch hier bei der Abtrennung der Polymeren von den Monomeren Belastungen für die Umwelt auf.

5

In den letzten Jahren hat sich zur Herstellung insbesondere von Polyethylenen und Polypropylenen das Gasphasenverfahren als besonders vorteilhaft erwiesen und technisch durchgesetzt. Die umweltrelevanten Vorteile des Gasphasenverfahrens beruhen insbesondere darauf, daß keine Lösungsmittel eingesetzt werden und Emissionen und Abwasserbelastungen verringert werden können.

10

Ein Katalysatorsystem, das in der Gasphase Butadien zu Polybutadien mit sehr hohen cis-Anteilen polymerisiert, ist nach EP 647 657 bekannt. Es ist weiterhin bekannt, daß ein System aus  $\text{CpTiCl}_3$  und MAO in der Lage ist, Butadien ohne Lösungsmittel zu polymerisieren (WO 96/04322).

15

Die Hauptanwendungsgebiete für Polybutadien liegen auf den Gebieten der Reifenproduktion, den technischen Gummiwaren und der Modifizierung von Kunststoffen.

20

Bei der Reifenfertigung werden bekanntermaßen die verschiedenen Bauteile wie Lauffläche, Seitenwand, Stahlgürtellagen, Karkasse, Wulst zum Rohling zusammengesetzt und anschließend vulkanisiert. Bei der Reifenproduktion wirkt sich deshalb ein hoher cis -Gehalt aufgrund der Mischungsklebrigkeit und Rohfestigkeit positiv aus („Kunststoffe und Elastomere in Kraftfahrzeugen, G. Walter, Verlag W. Kohlhammer Stuttgart, Berlin, Köln, Mainz, 1985, Kapitel 4.7.17; „Handbuch für die Gummi-Industrie“, Bayer AG, 2. Auflage, Kapitel A8.1).

25

Andererseits ist bekannt, daß eine Erhöhung des Vinylgehalts bestimmte Eigenschaften des Reifens, speziell die Nassrutschfestigkeit, verbessert. Durch die Verbesserung der Nassrutschfestigkeit wird eine höhere Fahrsicherheit gewährleistet.

30

Bei gängigen Laufflächenmischungen nimmt bei verbesserter Nassrutschfestigkeit jedoch der Rollwiderstand ab und damit der Kraftstoffverbrauch und die Emissionen der

Kraftfahrzeuge zu. Es hat sich erwiesen, daß der Rollwiderstand sich gut mit dem Verlustfaktor  $\tan \delta$  korrelieren läßt, der bei einer Frequenz von 10 Hz und einer Temperatur von 60°C aufgenommen wird. Dabei geht eine Erniedrigung des Verlustfaktors bei 60°C mit einer Senkung des Rollwiderstands einher (K. H. Nordsiek, Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 39 (1986) 599-611; R. Bond, G. F. Morton, L. H. Krol, Polymer 25 (1984) 132-140).

Es ist bekannt, daß Reifeneigenschaften durch Mischung verschiedenartiger synthetischer Kautschukarten eingestellt werden können. Dieser Vorgang ist jedoch aufwendig und es kann dabei das Problem auftreten, daß es bei Mischungen zu Phasentrennung kommen kann.

Die Aufgabe besteht darin, ein neues Katalysatorsystem zur Herstellung von Dienkautschuken mit hohen cis-, mittleren Vinyl- und niedrigen Gelgehalten, die in Kautschukmischungen einen niedrigeren Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 60°C (Rollwiderstand) aufweisen, in Lösungs-, Suspensions- und Gasphasenverfahren bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Überraschend wurde nun gefunden, daß man Dien-Kautschuke in hohen Raum-Zeit-Ausbeuten herstellen kann, wenn man eine fluorhaltige metallorganische Verbindung zusammen mit einem Cokatalysator einsetzt, und daß man Dien-Kautschuke mit niedrigen Gelgehalten in hohen Raum-Zeit-Ausbeuten herstellen kann, wenn man eine fluorhaltige metallorganische Verbindung zusammen mit einem Cokatalysator auf einem anorganischen Träger heterogenisiert und in der Gasphasenpolymerisation einsetzt.

Weiterhin wurde nun gefunden, daß man Dien-Kautschuke in hohen Raum-Zeit-Ausbeuten Prozeß mittels metallorganischer Katalysatoren in einem einstufigen Prozeß herstellen kann, die einen hohen cis-Gehalt und mittleren Vinyl-Gehalt aufweisen und in Kautschukmischungen einen niedrigeren Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 60°C sowie hohe Elastizität zeigen und die sich somit hervorragend als Rohstoffe im Reifenbereich für Laufflächen- und Seitenwandanwendungen eignen.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den Einsatz neuartiger hochaktiver metallorganischer Katalysatoren der Formel 1



10 worin M ein Metall ist, R gleich oder verschieden ist, verbrückt oder unverbrückt vorliegen kann und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M koordiniert ist, bedeutet, X gleich oder verschieden ist und ein Fluor, Chlor, Brom oder Jod, ein Wasserstoffrest, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder OR' oder OC(O)R' bedeutet, wobei R' für C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Fluor, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest steht, und n und m jeweils die Zahlen 0,1,2,3,4 bedeuten mit n+m < 5, gelöst.

15 Bevorzugt ist M gleich Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Scandium, Yttrium oder ein Seltenenmetall, besonders bevorzugt Titan.

X ist bevorzugt Fluor oder eine Mischung aus Fluor sowie Chlor, Brom oder Jod.

20 n ist bevorzugt 1 oder 2, m ist bevorzugt 3, 2 oder 1, m+n ist bevorzugt 3 oder 4.

n ist besonders bevorzugt 1, m ist besonders bevorzugt 3, m+n ist besonders bevorzugt 4.

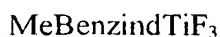
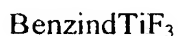
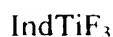
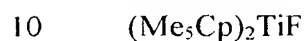
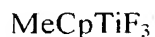
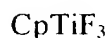
25 R ist bevorzugt eine substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylgruppe (R'')<sub>k</sub>Cp, wobei R'', ein Wasserstoffrest, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Arylalkyl, Alkenyl, Fluoralkyl, Fluoraryl bedeutet, und k 1-5 bedeutet.

30 Beispiele für substituierte Cyclopentadienylgruppen sind Methylcyclopentadienyl, Dimethylcyclopentadienyl, Trimethylcyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl, Ethylcyclopentadienyl, Diethylcyclopentadienyl, Triethylcyclopentadienyl, Tetraethylcyclopentadienyl, Pentaethylcyclopentadienyl, Propylcyclopentadienyl, Phenyl-

cyclopentadienyl, Ethyltetramethylcyclopentadienyl, Propyltetramethylcyclopentadienyl, Butyltetramethylcyclopentadienyl, Silylcyclopentadienyl, Indenyl, Methylindenyl, Dimethylindenyl, Benzindenyl, Methylbenzindenyl, Dimethylbenzindenyl, Trimethylbenzindenyl.

5

Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind:



20

Als Cokatalysator können in das erfindungsgemäße Verfahren Alkylaluminoxane, butyl-modifizierte Aluminoxane, Aluminiumalkyle, oder fluorsubstituierte Triarylborane oder Mischungen der Komponenten eingesetzt werden. Bevorzugt ist Methylaluminoxan und butyl-modifiziertes Methylaluminoxan (sog. Co-Methylaluminoxan).

25

Als Diene können in das erfindungsgemäße Verfahren Butadien, Isopren, Pentadien und 2,3-Dimethylbutadien eingesetzt werden, insbesondere Butadien und Isopren. Die genannten Diene können sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden, so daß entweder Homopolymerisate oder Copolymerisate der genannten Diene entstehen.

30

Die erfindungsmäßige Polymerisation wird bevorzugt in Gegenwart von inerten, organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Als inerte, organische Lösungsmittel kommen

beispielsweise in Frage: Aromatische, aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie bevorzugt Benzol, Toluol, Hexan, Pentan, Heptan und/oder Cyclohexan. Die Polymerisation wird bevorzugt als Lösungspolymerisation oder in Suspension betrieben.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsmäßige Verfahren in der Gasphase durchgeführt. Die Polymerisation von Olefinen in der Gasphase wurde technologisch erstmals im Jahre 1962 realisiert (US 3,023,203). Entsprechende Fließbettreaktoren sind seit langem Stand der Technik.

10

Die metallorganische Verbindung der Formel I und der Cokatalysator werden bevorzugt auf einen anorganischen Träger aufgebracht und heterogenisiert eingesetzt. Als inerte anorganische Feststoffe eignen sich insbesondere Silicagele, Tone, Alumosilicate, Talkum, Zeolithe, Ruß, anorganische Oxide, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titandioxid, Siliciumcarbid, bevorzugt Silicagele, Zeolithe und Ruß. Die genannten inerten, anorganischen Feststoffe können einzeln oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden organische Träger einzeln oder im Gemisch untereinander oder mit anorganischen Trägern eingesetzt werden. Beispiele für organische Träger sind poröses Polystyrol, poröses Polypropylen oder poröses Polyethylen.

15

20

Die erfindungsmäßige Polymerisation kann in einem Temperaturbereich von -90°C bis 180°C, bevorzugt in einem Temperaturbereich von 50°C bis 150°C durchgeführt werden.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäß herstellbaren Dienkautschuken bevorzugt zur Herstellung von Reifen.

30

Der Vinylgehalt der Dienkautschuke liegt bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 50 %, insbesondere bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 30 %. Der cis-Anteil der erfindungsgemäß herstellbaren Dienkautschuke liegt bevorzugt über 50 %, besonders bevorzugt über 70 %, wobei in allen Fällen möglichst niedrige Gelgehalte angestrebt werden.



- Die in einem einstufigen Prozeß mittels metallorganischer Katalysatoren hergestellten hergestellten erfindungsgemäßen Dienkautschuke, beispielsweise Polybutadien oder Polyisopren, dienen aufgrund ihres hohen cis-Gehalts bei gleichzeitig angehobenem vinyl-Gehalt als wertvolle Rohstoffe für die Gummi-Industrie sowie die Kunststoffmodifizierung. Insbesondere für die Anwendung auf dem Gebiet Reifen bestehen große Vorteile hinsichtlich Rollwiderstand aufgrund der niedrigen Werte für den Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 60°C sowie Elastizität in Lauffläche und Seitenwand.

### Beispiele

5 In den folgenden Beispielen 1 bis 12 wurden die Polymerisationen diskontinuierlich in einem Glasautoklaven durchgeführt. Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas durchgeführt.

#### Beispiel 1

10 Nach dem Thermostatisieren des ausgeheizten und mehrfach mit Schutzgas gespülten Reaktors wurde dieser mit 99 ml Toluol, 10 g Butadien und 0,58 g Methylaluminoxan befüllt. Eine Lösung von  $\text{CpTiF}_3$  in Toluol ( $1 \times 10^{-4}$  mol/l) wurde mittels einer gasdichten Spritze durch ein Septum in den Reaktor injiziert und die Polymerisation bei einer Temperatur von 30°C gestartet.

15 Nach einer Polymerisationsdauer von 30 Minuten wurde das Butadien abgelassen und der Ansatz mit Ethanol gequentscht. Zur Ausfällung wurde die toluolische Lösung in Ethanol eingetropft, in dem sich Vulkanox KB als Stabilisator befand, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Die Aktivität betrug 54 kg BR/molTi\*h\*C<sub>Butadien</sub>. Die Analyse der Mikrostruktur ergab 74 % 1,4-cis, 23 % 1,2-vinyl und 3 % 1,4-trans.

20

#### Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde  $\text{MeCpTiF}_3$  eingesetzt statt  $\text{CpTiF}_3$ . Die Aktivität betrug 80 kg BR/molTi\*h\*C<sub>Butadien</sub>. Die Analyse der Mikrostruktur ergab 78 % 1,4-cis, 21 % 1,2-vinyl und 1 % 1,4-trans.

25

#### Beispiel 3

30 Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde  $\text{Cp}^*\text{TiF}_3$  ( $5 \times 10^{-4}$  mol/l) eingesetzt statt  $\text{CpTiF}_3$ . Die Aktivität betrug 40 kg BR/molTi\*h\*C<sub>Butadien</sub>. Die Analyse der Mikrostruktur ergab 76 % 1,4-cis, 22 % 1,2-vinyl und 2 % 1,4-trans.

**Beispiel 4**

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde  $\text{Cp}^*_2\text{TiF}$  eingesetzt statt  $\text{CpTiF}_3$ . Die Aktivität betrug 6 kg BR/molTi\*h\*C<sub>Butadien</sub>. Die Analyse der Mikrostruktur ergab  
5 73 % 1,4-cis, 25 % 1,2-vinyl und 2 % 1,4-trans.

**Beispiel 5**

10 Nach dem Thermostatisieren des ausgeheizten und mehrfach mit Schutzgas gespülten Reaktors wurde dieser mit 1000 ml Hexan, 100 g Butadien und 100mmol Co-methylaluminoxan befüllt. Eine Lösung von  $\text{CpTiF}_3$  in Toluol ( $3 \times 10^{-5}$  mol/l) wurde mittels einer gasdichten Spritze durch ein Septum in den Reaktor injiziert und die Polymerisation bei einer Temperatur von 70°C gestartet.

15 Nach einer Polymerisationsdauer von 150 Minuten wurde das Butadien abgelassen und der Ansatz mit Ethanol gequentscht. Zur Ausfällung wurde die toluolische Lösung in Ethanol eingetropft, in dem sich Vulkanox KB als Stabilisator befand, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Die Aktivität betrug 365 kg BR/molTi\*h\*C<sub>Butadien</sub>. Die Analyse der Mikrostruktur ergab 78 % 1,4-cis, 20 % 1,2-vinyl und 2 % 1,4-trans.

20

**Beispiel 6**

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden 49 ml Toluol und 50 ml Isopren eingesetzt statt Butadien. Die Katalysatorkonzentration betrug  $5 \times 10^{-4}$  mol/l, die  
25 Konzentration des Methylaluminoxans betrug 0,15 mol/l und die Polymerisationsdauer 240 Minuten. Die Aktivität betrug 840 g PI/molTi\*h\*C<sub>Isopren</sub>.

**Beispiel 7**

30 Es wurde wie in Beispiel 6 gearbeitet, jedoch wurde  $\text{MeCpTiF}_3$  eingesetzt statt  $\text{CpTiF}_3$ . Die Aktivität betrug 250 g PI/molTi\*h\*C<sub>Isopren</sub>.

**Beispiel 8**

Es wurde wie in Beispiel 6 gearbeitet, jedoch wurde  $\text{Cp}^*\text{TiF}_3$  eingesetzt statt  $\text{CpTiF}_3$ .  
Die Aktivität betrug 29 g PI/molTi\*h\* $\text{C}_{\text{Isopren}}$ .

5

**Beispiel 9**

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde  $\text{CpTiCl}_3$  eingesetzt statt  $\text{CpTiF}_3$ .  
Die Aktivität betrug 45 kg BR/molTi\*h\* $\text{C}_{\text{Butadien}}$ .

10

**Beispiel 10**

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  eingesetzt statt  $\text{CpTiF}_3$ .  
Die Aktivität betrug 10 kg BR/molTi\*h\* $\text{C}_{\text{Butadien}}$ .

15

**Beispiel 11**

Es wurde wie in Beispiel 6 gearbeitet, jedoch wurde  $\text{CpTiCl}_3$  eingesetzt statt  $\text{CpTiF}_3$ .  
Die Aktivität betrug 28 g PI/molTi\*h\* $\text{C}_{\text{Isopren}}$ .

20

**Beispiel 12**

Es wurde wie in Beispiel 6 gearbeitet, jedoch wurde  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  eingesetzt statt  $\text{CpTiF}_3$ .  
Die Aktivität betrug 8 g PI/molTi\*h\* $\text{C}_{\text{Isopren}}$ .

25

**Beispiel 13**

Es wurden etwa 5 g des auf einem  $\text{SiO}_2$ /MAO-Precursor geträgerten Metallocens der Struktur  $\text{CpTiF}_3$  in die Polymerisation eingesetzt, wobei diese Menge ca. 0,15 mmol des Metallocens enthielt. Die Reaktion wurde in einem stehenden gerührten Glasautoklaven, in den das polymerisationsaktive Material zuvor unter Stickstoffatmosphäre eingebracht wurde, bei 60°C durch Aufgabe eines Butadienpartialdruckes von 2 bar gestartet. Zur Verbesserung der Rührbarkeit bei der geringen Menge an

30

Startmaterial kann der Katalysator beispielsweise auch mit einem Silica vorvermengt bzw. „gestreckt“ werden. Der Beginn der Reaktion wurde durch einen leichten Temperaturanstieg (etwa 3°C) innerhalb des Reaktors angezeigt, weiterhin durch eine sichtbare Zunahme der Gesamtmenge des gerührten Feststoffes. Nach drei Stunden wurde der Versuch beendet, und das Reaktionsprodukt konnte über den Bodenablaßhahn entnommen werden. Die Aktivität betrug 183 kg BR/mol Ti \* h.

Der Gelgehalt wurde anschließend vom Produkt unter Berücksichtigung des heterogenen Trägers bestimmt. Der Gelgehalt betrug 0,8 %.

#### **Beispiel 14**

Es wurde wie in Beispiel 13 gearbeitet, jedoch wurde  $\text{CpTiCl}_3$  eingesetzt statt  $\text{CpTiF}_3$ . Die Aktivität betrug 37 kg BR/mol Ti \* h. Der Gelgehalt betrug 1,5 %.

#### **Beispiele 15**

Es wurden sechs Kautschukmischungen mit den in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen hergestellt, wobei jeweils die Gewichtsanteile der Komponenten in den Mischungen angegeben sind. Die Mischungen 3 und 6 sind erfindungsgemäße Mischungen, die Mischungen 1, 2, 4 und 5 sind Vergleichsmischungen. Die Mischungen 1-3 entsprechen gängigen Laufflächenmischungen, die Mischungen 4-6 entsprechen gängigen Seitenwandmischungen.

Tabelle 1

Kautschukmischung	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Bestandteile	Laufflächenmischung			Seitenwandmischung		
NR (TSR 5 D. 700)	80	80	80	60	60	60
Buna <sup>®</sup> CB 24	20			40		
Buna <sup>®</sup> CB 10		20			40	
Metallocen BR			20			40
Ruß N 375	55	55	55			
Ruß N 339				55	55	55
Renopal 450	3	3	3	6	6	6
Stearinsäure	2,5	2,5	2,5	2	2	2
Antilux <sup>®</sup> 111	1	1	1	2	2	2
Vulkanox <sup>®</sup> 4010NA	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Vulkanox <sup>®</sup> HS/LG	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ZnO aktiv	5	5	5	5	5	5
Vulkacit <sup>®</sup> NZ/EG	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8
Rhenogran <sup>®</sup> IS60-G	1,56	1,56	1,56	2,2	2,2	2,2

Bei NR handelt es sich um einen handelsüblichen Naturkautschuk. Bei dem Einsatzstoff Buna<sup>®</sup> CB 24 handelt es sich um ein kommerzielles Polybutadien der BAYER AG, das mit einem Neodym-Katalysator hergestellt wurde. Bei dem Einsatzstoff Buna<sup>®</sup> CB 10 handelt es sich um ein kommerzielles Polybutadien der BAYER AG, das mit einem Cobalt-Katalysator hergestellt wurde. Beide Polymere zeichnen sich durch einen hohen cis-Gehalt von mehr als 94 % aus. Das Metallocen-BR wurde erfindungsgemäß mit Hilfe des Katalysatorsystems CpTiCl<sub>3</sub> und Methylaluminoxan hergestellt. Die Mikrostruktur dieses Polymers beträgt 74 % 1,4-cis, 2 % 1,4-trans und 20 % 1,2-vinyl. Die Ruße N 375 und N 339 sind z. B. über die Fa. Cabot erhältlich. Vulkanox<sup>®</sup> und Vulkacit<sup>®</sup> sind Produkte der BAYER AG, während Antilux<sup>®</sup> und Rhenogran<sup>®</sup> Produkte der Rhein Chemie Rheinau GmbH sind.

Die Kautschukmischungen 1-6 wurden jeweils folgendermaßen hergestellt: In einem Knetter mit einer Knettemperatur von 50°C und einer Kneterdrehzahl von 40 pro Minute wurden die Bestandteile gegeben, anschließend wurden die Mischungen auf einer Walze aufgearbeitet.

5

An den aus den Kautschukmischungen hergestellten Probenkörpern wurden der Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 60°C und einer Frequenz von 10 Hz nach DIN 53513 und die Rückprallelastizität bei 70°C nach DIN 53512 bestimmt.

10

**Tabelle 2**

Kautschukmischung		M1	M2	M3	M4	M5	M6
Rückprall-Elastizität, 70°C	[%]	50	49	55	54	53	59
$\tan \delta$ 60°C		0,166	0,155	0,117	0,126	0,130	0,099

**Tabelle 3**

Beispiel	Katalysator	Aktivität [kg BR/molTi*h*C <sub>Butadien</sub> ]
1	CpTiF <sub>3</sub>	54
9	CpTiCl <sub>3</sub>	45
2	MeCpTiF <sub>3</sub>	80
3	Cp*TiF <sub>3</sub>	40
10	Cp*TiCl <sub>3</sub>	10
4	Cp* <sub>2</sub> TiF	6
5	CpTiF <sub>3</sub>	365
		Aktivität [gPI/molTi*h*C <sub>Isopren</sub> ]
6	CpTiF <sub>3</sub>	840
11	CpTiCl <sub>3</sub>	28
7	MeCpTiF <sub>3</sub>	250
8	Cp*TiF <sub>3</sub>	29
12	Cp*TiCl <sub>3</sub>	8

15

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem laut Formel 1:

5



10

15

worin M ein Metall ist, R gleich oder verschieden ist, verbrückt oder unverbrückt vorliegen kann und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M koordiniert ist, bedeutet, X gleich oder verschieden ist und mindestens ein Fluoratom sowie ein Wasserstoffrest, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder OR' oder OC(O)R' bedeutet, wobei R' für C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Fluor, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest steht, und n und m jeweils die Zahlen 0,1,2,3,4 bedeuten mit n+m < 5, sowie gegebenenfalls eines Cokatalysators durchgeführt wird, wobei die Verbindung der Formel 1 gegebenenfalls auf einen anorganischen oder organischen Träger aufgebracht und heterogenisiert eingesetzt wird.

20

2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M gleich Titan, Zirkonium und/oder Hafnium ist.

3. Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß X gleich Fluor ist.

25

4. Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß X gleich Fluor oder ein fluorhaltiges Interhalogen ist.

30

5. Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R ist bevorzugt eine substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylgruppe (R'')<sub>k</sub>Cp, wobei R'', ein Wasserstoffrest, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Arylalkyl, Alkenyl, Fluoralkyl, Fluoraryl bedeutet, und k 1-5 bedeutet.



6. Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorkomponente aus mindestens einer der folgenden Verbindungen besteht:  $\text{CpTiF}_3$ ,  $\text{MeCpTiF}_3$ ,  $\text{Me}_5\text{CpTiF}_3$ ,  $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{TiF}$ ,  
5  $\text{IndTiF}_3$ ,  $\text{IndTiClF}_2$ ,  $\text{IndTiCl}_2\text{F}$ ,  $\text{MeIndTiF}_3$ ,  $\text{MeIndTiClF}_2$ ,  $\text{MeIndTiCl}_2\text{F}$ ,  $\text{Me}_2\text{IndTiF}_3$
7. Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Katalysatorkomponente (Cokatalysator) Alkyl-  
10 aluminoxane, butyl-modifizierte Aluminoxane, Aluminiumalkyle, oder fluor-substituierte Triarylborane oder Mischungen der Komponenten eingesetzt werden.
8. Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Katalysatorkomponente (Cokatalysator)  
15 Methylaluminoxan und butyl-modifiziertes Methylaluminoxan eingesetzt wird.
9. Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger für die metallorganische Verbindung der  
20 Formel 1 sowie den Cokatalysator inerte anorganische Feststoffe, Silicagele, Tone, Alumosilicate, Talkum, Zeolithe, Ruß, anorganische Oxide, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titandioxid, Siliciumcarbid, bevorzugt Silicagele, Zeolithe und Ruß und/oder organische Träger einzeln oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden.
- 25
10. Verfahren zur Herstellung von Dienkautschuken durch Polymerisation von monomeren Dienverbindungen mittels einem Katalysatorsystem gemäß den Ansprüchen 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Lösung, Suspension oder in der Gasphase ausgeführt wird.
- 30
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Diene Butadien, Isopren, Pentadien und 2,3- Dimethylbutadien eingesetzt werden, wobei die genannten Diene sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander ein-

gesetzt werden können, so daß entweder Homopolymerisate oder Copolymerisate der genannten Diene entstehen.

- 5 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Dien Butadien eingesetzt wird.
13. Dienkautschuke mit cis-Gehalten über 50 %, Vinyl-Gehalten von 5 - 50 % und Gelgehalten unter 5 % herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10-12.
- 10 14. Verwendung der Dienkautschuke gemäß Anspruch 13 zur Herstellung von Reifen.
- 15 15. Verwendung der Dienkautschuke gemäß Anspruch 13 zur Kunststoffmodifizierung.
16. Verwendung der Dienkautschuke gemäß Anspruch 13 zur Herstellung von technischen Gummiwaren.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. Application No  
PCT/EP 98/00739

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F36/04 C07F17/00 C08F4/64 C08F4/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 32 009 A (HOECHST AG) 30 March 1995 see claims; examples 1,2 ---	1-8
A	EP 0 283 739 A (CHISSO CORP ; INST PHYSICAL & CHEM RES (JP)) 28 September 1988 see page 7, line 14 - line 15; claims see page 7, line 36 ---	1, 10
P, X	WO 97 07141 A (HOECHST AG ; KAMINSKY WALTER (DE); LENK STEPHAN (DE); SCHOLZ VOLKER) 27 February 1997 see claims -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 1998

Date of mailing of the international search report

18/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00739

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4332009	A	30-03-1995	NONE	
EP 0283739	A	28-09-1988	JP 2010764 C	02-02-1996
			JP 6062642 B	17-08-1994
			JP 63222177 A	16-09-1988
			JP 2010765 C	02-02-1996
			JP 6062643 B	17-08-1994
			JP 63222178 A	16-09-1988
			JP 1940306 C	09-06-1995
			JP 6062644 B	17-08-1994
			JP 63222179 A	16-09-1988
			JP 2103735 C	22-10-1996
			JP 7094500 B	11-10-1995
			JP 63234005 A	29-09-1988
			JP 2103736 C	22-10-1996
			JP 7103185 B	08-11-1995
			JP 63235309 A	30-09-1988
			DE 3853692 D	08-06-1995
			DE 3853692 T	19-10-1995
			US 4874880 A	17-10-1989
WO 9707141	A	27-02-1997	NONE	

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F36/04 C07F17/00 C08F4/64 C08F4/76

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 32 009 A (HOECHST AG) 30. März 1995 siehe Ansprüche; Beispiele 1,2	1-8
A	EP 0 283 739 A (CHISSO CORP ; INST PHYSICAL & CHEM RES (JP)) 28. September 1988 siehe Seite 7, Zeile 14 - Zeile 15; Ansprüche siehe Seite 7, Zeile 36	1, 10
P, X	WO 97 07141 A (HOECHST AG ; KAMINSKY WALTER (DE); LENK STEPHAN (DE); SCHOLZ VOLKER) 27. Februar 1997 siehe Ansprüche	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

## "Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen"

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/06/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Humbeeck, F

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00739

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4332009	A	30-03-1995	KEINE		
EP 0283739	A	28-09-1988	JP	2010764 C	02-02-1996
			JP	6062642 B	17-08-1994
			JP	63222177 A	16-09-1988
			JP	2010765 C	02-02-1996
			JP	6062643 B	17-08-1994
			JP	63222178 A	16-09-1988
			JP	1940306 C	09-06-1995
			JP	6062644 B	17-08-1994
			JP	63222179 A	16-09-1988
			JP	2103735 C	22-10-1996
			JP	7094500 B	11-10-1995
			JP	63234005 A	29-09-1988
			JP	2103736 C	22-10-1996
			JP	7103185 B	08-11-1995
			JP	63235309 A	30-09-1988
			DE	3853692 D	08-06-1995
			DE	3853692 T	19-10-1995
			US	4874880 A	17-10-1989
WO 9707141	A	27-02-1997	KEINE		